

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-23199

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 67/02  
C 08 K 5/15  
5/16

識別記号

庁内整理番号  
7195-4 J  
7016-4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)2月19日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 安定化されたポリアルキレンテレフタレート  
成形材料

⑯ 特 願 昭54-98742

⑰ 出 願 昭54(1979)8月3日

優先権主張 ⑱ 1978年8月3日 ⑲ 西ドイツ  
(DE) ⑳ P 2834032.1

㉑ 発 明 者 ハンス・ヨーゼフ・シュテルツ  
エル  
ドイツ連邦共和国6701ダンシユ  
タツト・シヤウエルンハイム1  
ハールトシュトラッセ13

㉒ 発 明 者 ロルフ・ヴルム  
ドイツ連邦共和国6900ハイデル

ベルク・カステルウエーク10  
㉓ 発 明 者 フランツ・シュミット  
ドイツ連邦共和国6800マンハイ  
ム1トロムシュトラッセ3  
㉔ 発 明 者 エルハルト・ザイラー  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・エルボル  
ツハイマー・シュトラッセ1  
㉕ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシヤ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール  
ボツシユーストラッセ38  
㉖ 代 理 人 弁理士 小林正雄

明 細 書

発明の名称

安定化されたポリアルキレンテレフタレ  
ート成形材料

特許請求の範囲

1. 触媒として分子中に少なくとも1個の基  
 $-N(CH_2-COO-)_2$ を有するキレート形成体のアル  
カリ金属塩が成形材料に対し0.001~0.5重  
量%添加されていることを特徴とする、安定剤  
としての分子量200~2000のジエポキシ  
ド0.1~3.0重量%ならびに触媒を含有するポ  
リアルキレンテレフタレート成形材料。
2. 触媒がニトリロトリ酢酸のトリナトリウムで  
あることを特徴とする、特許請求の範囲第1項  
に記載の成形材料。
3. 触媒がエチレンジアミントラ酢酸のテトラ  
ナトリウム塩であることを特徴とする、特許請  
求の範囲第1項に記載の成形材料。
4. ポリアルキレンテレフタレートがポリエテ  
レンテレフタレートであることを特徴とする、特

許請求の範囲第1項に記載の成形材料。

5. ポリアルキレンテレフタレートがポリブチレ  
ンテレフタレートであることを特徴とする、特  
許請求の範囲第1項に記載の成形材料。
6. ジエポキシドがビスノールAのジグリシジル  
エーテルであることを特徴とする、特許請求の  
範囲第1項に記載の成形材料。

発明の詳細な説明

本発明は、安定剤としてのジエポキシド化合  
物及び触媒を含有するポリアルキレンテレフタ  
レート成形材料に関する。

ポリアルキレンテレフタレートは射出成形法  
により種々な成形体に、そして押出し成形法に  
より板、シート、繊維及び繊維に加工するこ  
とができる。加工はポリエチレンテレフタレ  
ートの場合は270~300℃で、ポリブチレン  
テレフタレートの場合は240~280℃で行  
われる。この温度で滞留時間によるが多少とも  
強度の分子破壊が起り、これは成形品の機械  
的性質を悪化することになる。

この熱による分子破壊を避け又は完全に防止するため多くの提案がなされている。分解によつて生ずる末端カルボキシル基をジエポキシドによつて相互に結合し、これによつて分子量の低下を防ぐ方法は、最も効果的と見られている。たとえばドイツ特許出願公開240,0097号明細書には、少なくとも2個のエポキシド基を有する有機化合物を添加することにより、線状ポリエステル樹脂の熔融弾性を上昇させる方法が記載されている。

しかし多くの場合に満足しうる大きな効果を達成するには、カルボキシル基とジエポキシド間の反応速度が小さすぎる。それゆゑこの反応を触媒によつて促進することが試みられた。この種の触媒としては、ドイツ特許出願公開2501988号明細書にアミン化合物及びアンモニウム化合物が、同2655457号明細書にはホスホニウムハロゲン化物が記載されている。

しかし最近の実験によると、記載された三級アミンの場合は、少なくともガラス繊維で強化されていない成形材料の場合は、カルボキシル

基とジエポキシドの間の反応速度はあまり向上しないで、しかも色の悪化が起こることが確かめられた。ホスホニウムハロゲン化物の場合も同様に、成形材料はかなり著しく着色する。

本発明の課題は、カルボキシル基とジエポキシドの反応を希望する程度に促進し、しかも成形材料の色を悪化することのない触媒を見出すことであつた。この課題は本発明によつて、分子中に少なくとも1個の基 $-N(CH_2-COO^-)$ を有するキレート形成体のアルカリ金属塩を、成形材料に対し0.01~0.5重量%好ましくは0.01~0.2重量%添加することにより解決された。

この安定剤は好ましくは一般式 $R-N(CH_2-COO^-)$ で表わされる化合物であつて、ここにRは基 $-CH_2-COO^-$ 、アルキル基、シクロアルキル基又はアルアルキル基であり、これは更に基 $-N(CH_2-COO^-)_2$ 又は $-N(CH_2-COOH)_2$ により置換されていてもよい。アルカリ金属としてはナトリウムが優れているが、カリウム塩又はリチウム塩等も用いられる。

特に好ましいものは、ニトリロトリ酢酸のト

リナトリウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸のテトラナトリウム塩、ウラニルジ酢酸のジナトリウム塩及び1,2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸のジナトリウム塩又はテトラナトリウム塩である。

ポリアルキレンテレフタレートとしては、特にポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートが用いられ、この場合ホモポリエステルだけでなく、少量(好ましくはそれぞれ10モル%まで)の他のジカルボン酸たとえばナフタリンジカルボン酸、イソフタル酸、フジピン酸、又は他のジオールたとえばエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ブタンジオール又はヘキサングジオールを含有するコポリエステルも用いられる。用いられるポリエステルの相対粘度(1:1のフェノール/オルトジクロルベンゾール混合物中の濃度0.5g/100ccにおいて23℃で測定)は、好ましくは1.3~1.8である。

本成形材料は安定剤として、ジエポキシド化合物を0.1~3.0重量%好ましくは0.2~1.0

重量%含有する。ジエポキシドとしてはたとえば1,4-ジメチロールシクロヘキサングリシドエーテル、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)-アジペート、エポキシ化ノボラック及びエポキシ化大豆油が用いられる。特に好ましいものは、モル比1:2ないし1:1においてビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によつて製造されるジグリシドエーテルである。

本発明のポリアルキレンテレフタレート成形材料は、普通の添加物たとえば顔料、核形成体、安定剤、離型助剤、防燃剤、ならびに強化用充填材たとえばガラス繊維、ガラス球、タルク、カオリン又はどふんを含有しうる。

本発明によるポリアルキレンテレフタレートへの触媒及びジエポキシドならびに場合により添加物の添加は、常法により押出機その他の混合装置によつて行われ、その際ポリアルキレンテレフタレートはその融点以上の温度で、添加される物質と共によく混和される。

本発明による触媒の添加によつて加工時の分

子量低下は著しく減少され、したがって加工時の温度及び滞留時間の幅が広がる。そのほかジエポキシドの添加による炭素ないし黄色の着色も著しく防止される。

下記例中の部及び%は重量に関する。

#### 実施例 1

相対粘度 1.57 のポリエチレンテレフタレート (PET) を 280℃ の温度で、核形成剤としてのタルク 0.1%、ビスフェノール A-ジグリシドエーテル 0.6% 及び種々の触媒と、二軸押出機によつて混合した。押出された棒状体を水浴を通したのち破砕した。得られた粒状物を水分含量が 0.02% 以下になるまで (真空中 120℃ で 12 時間) 乾燥した。

加工安定性を調べるため、射出成形機により 270℃ 又は 300℃ で、寸法 4×6×50 mm の DIN 55455 による標準小棒状体を製造した。成形温度を 140℃ とし、溶融を特に長くするため、射出成形機の作業周期を 100 秒にした。相対粘度の低下はポリアルキレンテレフタレートの安定性の尺度であつて、溶融温度が上昇し

ても相対粘度の低下が少なければ、それだけポリエステルはより安定である。相対粘度は、フェノール及び o-ジクロロベンゾールからの重量比 3:2 の溶剤混合物中の 0.5% 溶液について、25℃ で測定した。穴あけ衝撃強度も分子重量低下によつて著しい影響を受ける。DIN 55455 による衝撃強度試験の指示に従い、穴あけ衝撃強度は次のようにして測定された。標準小棒状体の 6×50 mm の表面の中央に、直径 3 mm の穴をあけた。振子衝撃によつて衝撃振子のハンマーが表面に当たつて試験片を破砕したときの仕事 (1 mm<sup>2</sup> についてのキロジュール) を測定する。加工温度が上昇しても穴あけ衝撃強度の低下が少なければ、それだけポリアルキレンテレフタレートはより安定といえる。

試験結果をまとめた表 1 表には、視覚による着色判定も示す。実験 a と f が本発明であり、略号は下記のものを意味する。

THA: トリ-2-エチルヘキシルアミン

TPP: トリフェニルホスフィン

NTA: ニトリロトリ酢酸トリナトリウム塩

EDTA: エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩

表 1

実 験	a	b	c	d	e	f
ジエポキシド%	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
触 媒 %	—	—	0.1 THA	0.1 TPP	0.1 NTA	0.1 EDTA
相 対 粘 度						
粒 状 物	1.51	1.52	1.50	1.45	1.53	1.54
成 形 体 270℃	1.48	1.48	1.46	1.43	1.50	1.51
同 300℃	1.33	1.34	1.32	1.30	1.43	1.44
穴あけ衝撃強度						
成形温度 270℃	29	30	28	25	32	32
同 300℃	12	14	13	10	24	24
色	灰白	黄	黄	濃黄	灰白	灰白

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして、相対粘度 1.67 のポリブチレンテレフタレートを、ジエポキシド及び種々の触媒によつて安定化した。加工は 250℃で行つた。相対粘度は 2.60℃又は 290℃で測定し、成型温度は 60℃とした。その結果を表 2 に示す。実験 a とは本発明であり、略号は表 1 の場合と同じである。

表 2

実 験	a	b	c	d	e	f
ジエポキシド%	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
触 媒 %	—	—	0.1 THA	0.1 TPP	0.1 NTA	0.1 EDTA
相 対 粘 度						
粒 状 物	1.62	1.63	1.60	1.59	1.65	1.65
成 形 体 260℃	1.59	1.62	1.58	1.57	1.63	1.64
同 290℃	1.42	1.48	1.46	1.47	1.57	1.58
穴あけ衝撃強度						
成形温度 260℃	61	62	55	56	65	64
同 290℃	17	34	30	29	49	48
色	白	黄	黄	淡黄	白	白

出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁 理 士 小 林 正 雄